

AN: PAT 1990-194186
TI: High temp. protection layer for austenitic substrates
contains nickel, cobalt, chromium, aluminium with silicon and
tantalum or zirconium to improve oxidn. resistance
PN: **DE3842301-A**
PD: 21.06.1990
AB: High temp. resistant protection coatings of alloys
including Ni, Co, Cr, Al and possibly also Y have their oxidn.
resistance improved by adding an element from or similar to a
gp. 4 element and a metal from sub-gp. 4 or 5.; Protective
coatings for gas turbines. Coating has lower oxidn. rate,
improved corrosion resistance and improved adhesion of the
oxide layer which automatically forms on the coating surface.
PA: (ALLM) ASEA BROWN BOVERI AG;
IN: SINGHEISER L;
FA: **DE3842301-A** 21.06.1990; **DE3842301-C** 29.08.1991;
CO: DE;
IC: C23C-004/08; C23C-030/00;
MC: M13-H; M14-K; M26-B; M26-B08;
DC: M13;
PR: **DE3842301** 16.12.1988;
FP: 21.06.1990
UP: 29.08.1991

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3842301 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 42 301.4
㉔ Anmeldetag: 16. 12. 88
㉕ Offenlegungstag: 21. 6. 90

㉙ Int. Cl. 5:
C 23 C 30/00
C 23 C 4/08
// F01D 5/28

DE 3842301 A 1

㉚ Anmelder:
Asea Brown Boveri AG, 6800 Mannheim, DE

㉛ Erfinder:
Singheiser, Lorenz, Dr., 6900 Heidelberg, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉞ Hochttemperatur-Schutzschicht

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochttemperatur-Schutzschicht, die durch eine Legierung auf der Basis von Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium und meist auch Yttrium gebildet wird. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Haftfestigkeit der sich auf der Schutzschicht ausbildenden metalloxidischen Deckschicht zu verbessern und die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen. Erfindungsgemäß sind der Legierung ein oder mehrere Zusätze in Form eines metallähnlichen Elementes der vierten Hauptgruppe und ein zweiter Zusatz in Form eines Metalls der vierten oder ein Übergangsmetall der fünften Nebengruppe des chemischen Periodensystems beigemischt. Zur Verbesserung der Heißgas-Korrosionsbeständigkeit und der Haftfestigkeit der Aluminiumoxid-Deckschicht enthält die Legierung zusätzlich Hafnium, Cer und/oder Erbium.

DE 3842301 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine Hochtemperatur-Schutzschicht gemäß dem Oberbegriff des Patentanspruches 1.

Solche Hochtemperatur-Schutzschichten kommen vor allem dort zur Anwendung, wo das Grundmaterial von Bauelementen aus warmfesten Stählen und/oder Legierungen zu schützen ist, die bei Temperaturen über 600°C zum Einsatz kommen. Durch solche Hochtemperatur-Schutzschichten soll die Wirkung von Hochtemperatur-Korrosionen, vor allem von Schwefel, Ölaschen, Sauerstoff, Erdalkalien und Vanadium verlangsamt bzw. vollständig unterbunden werden. Hochtemperatur-Schutzschichten dieser Art sind so beschaffen, daß sie direkt auf das Grundmaterial des zu schützenden Bauelements aufgetragen werden können.

Bei Bauelementen von Gasturbinen sind Hochtemperatur-Schutzschichten von besonderer Bedeutung. Sie werden vor allem auf Lauf- und Leitschaufeln, sowie auf Wärmestausegmente von Gasturbinen aufgetragen.

Für die Fertigung dieser Bauelemente wird vorzugsweise ein austenitisches Material auf der Basis von Nickel, Kobalt oder Eisen verwendet. Bei der Herstellung von Gasturbinenbauteilen kommen vor allem Nickel-Superlegierungen als Grundmaterial zur Anwendung.

Bauelemente, die für Gasturbinen bestimmt sind, werden beispielsweise mit Schutzschichten aus Legierungen versehen, die Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium und Yttrium enthalten. Der Aluminiumanteil dieser Legierungen ist relativ hoch, während der Chromanteil recht niedrig ist, was eine niedrige Korrosionsbeständigkeit zur Folge hat. Schutzschichten, die aus den o.g. Legierungen hergestellt sind, weisen die Eigenschaft auf, daß sie unter Betriebsbedingungen, insbesondere wenn sie einer Temperatur von mehr als 900°C ausgesetzt sind, auf ihre Oberfläche selbsttätig eine aluminiumoxidhaltige Deckschicht ausbilden. Durch das in der Legierung enthaltene Yttrium wird eine gewisse Haftfestigkeit dieser Aluminiumoxid-Deckschicht auf der Schutzschicht bewirkt. Das Gefüge dieser Schutzschichten besteht aus einer Matrix, in die eine aluminiumhaltige Phase eingelagert ist. Durch eine fortschreitende Oxidation kommt es zu einer raschen Verarmung der oberflächennahen Bereiche an Aluminium. Dies führt zu erhöhter Anfälligkeit der Schutzschichten gegen Korrosion. Als weiterer Nachteil ist hervorzuheben, daß diese Schutzschichten nicht genügend an den Grundwerkstoff der zu schützenden Bauelemente angepaßt sind. Diese Anpassung ist insbesondere bei hohen Temperaturen nicht gegeben.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, eine Hochtemperatur-Schutzschicht der eingangs genannten Art so weiterzubilden, daß sie eine geringe Oxidationsrate besitzt, korrosionsbeständig ist, und zusätzlich an die Grundwerkstoffe der Bauelemente auch bei hohen Temperaturen angepaßt ist.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die Merkmale des Patentanspruches 1 gelöst.

Erfindungsgemäß wird durch einen Zusatz an Silizium die Haftfestigkeit der sich selbständig ausbildenden Aluminiumoxid-Deckschicht erhöht und hierdurch die Korrosionsbeständigkeit der eigentlichen Hochtemperatur-Schutzschicht wesentlich vergrößert. Die Siliziummenge sollte 0,5 bis 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung betragen. Durch einen Zusatz an Zirkonium und Silizium zu einer solchen Legierung wird die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit

ebenfalls erhöht, wobei der Chromgehalt sehr hoch gehalten werden kann. Die Menge des Zirkoniums, die der Legierung zuzusetzen ist, beträgt 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung. Die geringe Löslichkeit des Zirkoniums in einer Legierung auf der Basis von Nickel führt zur Ausscheidung von zirkoniumreichen Phasen. Eine solche Legierung kann ggf. mit einer kleinen Menge an Yttrium bspw. 0,5 bis 1 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung oder auch ohne Yttrium eingesetzt werden. Durch die Zugabe von Tantal zu der erfindungsgemäßen Legierung wird die Oxidationsbeständigkeit der Hochtemperatur-Schutzschicht erhöht, die Haftfestigkeit der Aluminiumoxid-Deckschicht verbessert und hierdurch wiederum die Korrosionsbeständigkeit der Hochtemperatur-Schutzschicht selbst vergrößert. Das der Legierung beigemischte Tantal liegt in der Matrix gelöst vor. Vorzugsweise werden der Legierung 0,5 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% Tantal zugesetzt. Bei einem Zusatz von Tantal kann ggf. auf den Zusatz von Silizium verzichtet werden. Korrosionsbeständige Schutzschichten werden jedoch in jedem Fall dann besonders gut ausgebildet, wenn der Legierung neben dem Tantal auch Silizium beigefügt wird. Falls es die Gegebenheiten erfordern, können der Legierung geringe Zusätze an Titan beigemischt werden. Die Menge sollte jedoch nur zwischen 0,1 und 2 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung liegen. Die Zusätze an Silizium, Zirkonium und Zirkonium bzw. Silizium und Tantal ermöglichen es, den Anteil der Legierung an Chrom, Aluminium und Kobalt sehr groß zu wählen. Die erfindungsgemäße Legierung weist vorzugsweise einen Chromgehalt zwischen 13 und 18 Gew.-%, einen Kobaltgehalt zwischen 3 und 30 Gew.-% und einen Aluminiumgehalt zwischen 7 und 15 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung auf. Durch die Wahl dieser Mengen an Chrom, Aluminium und Kobalt wird eine sehr gute Anpassung der Schutzschicht an das nickelhaltige Grundmaterial der Bauelemente ermöglicht, insbesondere auch bei Temperaturen über 600°C. Das gleiche gilt auch für oxiddispersionsgehärtete Legierungen, aus denen ebenfalls viele der zu schützenden Bauelemente gefertigt sind, die deshalb mit solchen Hochtemperatur-Schutzschichten überzogen werden. Durch diese Mengen an Chrom, Aluminium und Kobalt in der Legierung können bei hohen Temperaturen, insbesondere über 950°C, auftretende Interdiffusionseffekte und die damit verbundenen Änderungen der Werkstoffeigenschaften deutlich gemindert oder sogar vollständig beseitigt werden. Eine besonders vorteilhafte Hochtemperatur-Schutzschicht, die sehr gute Oxidations- und Korrosionsbeständigkeiten besitzt, wird durch eine Legierung gebildet, die 13 bis 18 Gew.-% Chrom, 7 bis 15 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.-% Yttrium und 3 bis 30 Gew.-% Kobalt aufweist, und deren restlicher Anteil aus Nickel besteht. Eine mit Tantal modifizierte Legierung, durch welche die Haftfestigkeit der sich selbsttätig bildenden Aluminiumoxiddeckschicht besonders begünstigt wird, enthält vorzugsweise 18 bis 30 Gew.-% Chrom, 7 bis 12 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.-% Yttrium, 1 Gew.-% Tantal, 2 bis 30 Gew.-% Kobalt. Der restliche Anteil der Legierung ist Nickel. Bei beiden oben beschriebenen Legierungen besteht die Möglichkeit einen Zusatz an Titan beizumischen, falls es die Gegebenheiten erfordern. Die Menge sollte jedoch nur zwischen 0,1 und 2 Gew.-% liegen. Eine Legierung zur Ausbildung einer Hochtemperatur-Schutzschicht

bei der auf Yttrium verzichtet werden kann, weist in ihrer Zusammensetzung vorzugsweise 18 Gew.-% Chrom, 8 bis 12 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 1 Gew.-% Zirkonium, 5 bis 20 Gew.-% Kobalt und einen Anteil an Nickel auf, der den restlichen Bestandteil der Legierung bildet.

Alle Gewichtsangaben in den oben aufgezeigten Legierungen beziehen sich auf das jeweilige Gesamtgewicht dieser Legierungen. Erfindungsgemäß besteht die Möglichkeit, jeder dieser Legierungen Hafnium, Cer oder Erbium bzw. Gemische hiervon zuzusetzen, um hiermit die Heißgas-Korrosionsbeständigkeit der Schutzschicht und die Haftfestigkeit der Aluminiumoxid-Deckschicht weiter zu verbessern. Diese Zusätze sollten nicht größer als 0,1 bis 2 Gew.-% betragen. Hochttemperatur-Schutzschichten aus den oben beschriebenen Legierungen weisen eine chromreiche, aluminiumärmere Matrix mit hohem Volumenanteil an einer aluminiumreichen Phase auf. Bei Zusätzen von Zirkonium und Silizium sind weitere Ausscheidungen mit hohem Zirkonium und Siliziumanteil festzustellen. Alle hier beschriebenen Legierungen sind für die Ausbildung von Hochttemperatur-Schutzschichten gleichermaßen gut geeignet. Gleichgültig durch welche der oben beschriebenen Legierungen die Hochttemperatur-Schutzschichten gebildet werden, es entsteht in jedem Fall unter Betriebsbedingungen auf den Schutzschichten selbsttätig eine Aluminiumoxid-Deckschicht, die auch bei Temperaturen größer als 900°C nicht abgetragen wird.

Anhand eines Ausführungsbeispiels, das die Herstellung eines beschichteten Gasturbinenbauelements beschreibt, wird die Erfindung näher erläutert. Es wird hierbei davon ausgegangen, daß das zu beschichtende Gasturbinenteil aus einem austenitischen Material, insbesondere einer Nickel-Superlegierung gefertigt ist. Vor der Beschichtung wird das Bauelement (hier nicht dargestellt) zunächst chemisch gereinigt, und dann mit einem Sandstrahl aufgeraut. Die Beschichtung des Bauelements erfolgt mittels Plasmaspritzen im Vakuum. Für die Beschichtung wird vorzugsweise eine Legierung verwendet, die 13 bis 18 Gew.-% Chrom, 7 bis 15 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.-% Yttrium und 3 bis 30 Gew.-% Kobalt aufweist. Der übrige Anteil der Legierung besteht aus Nickel. Die Gewichtsangaben beziehen sich auf das Gesamtgewicht der Legierung. Mittels Plasmaspritzen kann die Schutzschicht auch mit einer Legierung gebildet werden, die 13 bis 18 Gew.-% Chrom, 7 bis 15 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.-% Yttrium, 1 Gew.-% Tantal und 3 bis 30 Gew.-% Kobalt aufweist, wobei der übrige Anteil der Legierung durch Nickel gebildet wird. Auch hierbei beziehen sich die Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht der Legierung. Eine Schutzschicht, die kein Yttrium enthält, kann beispielsweise aus einer Legierung gebildet werden, die 18 Gew.-% Chrom, 7 bis 12 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 1 Gew.-% Zirkonium und 5 bis 20 Gew.-% Kobalt aufweist, wobei der übrige Anteil der Legierung Nickel ist. Auch hierbei beziehen sich die Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht der Legierung. Falls es die Gegebenheiten erfordern, kann jeder dieser Legierungen eine gewisse Menge an Titan beigemischt werden. Die Menge sollte jedoch 0,1 bis 2 Gew.-% nicht überschreiten. Um die Heißgas-Korrosionsbeständigkeit der Schutzschicht und die Haftfestigkeit der Aluminiumoxid-Deckschicht bei extremen Bedingungen noch weiter zu optimieren, besteht die Mög-

lichkeit, den oben beschriebenen Legierungen Hafnium, Cer oder Erbium bzw. Gemische hiervon beizumischen. Die Menge dieser Zusätze sollte zwischen 0,1 und 2 Gew.-% betragen. Für den Fall, daß die Legierungen Yttrium enthalten, sollte die Gesamtkonzentration an Yttrium, Hafnium, Cer und Erbium 0,5 bis 3 Gew.-% betragen. Das zur Ausbildung der Schutzschichten verwendete Material liegt in Pulverform vor und weist vorzugsweise eine Korngröße von 45 µm auf. Vor dem Aufbringen der Hochttemperatur-Schutzschicht, insbesondere vor dem Auftragen des Legierungsmaterials, wird das Bauelement mit Hilfe des Plasmas auf 800°C erhitzt. Die Legierung wird direkt auf das Grundmaterial des Bauelements aufgetragen. Als Plasmagas werden Argon und Wasserstoff verwendet. Nach dem Auftragen der Legierung wird das Bauelement einer Wärmebehandlung unterzogen. Diese erfolgt in einem Hochvakuum-Glühofen. In ihm wird ein Druck aufrecht erhalten, der kleiner als 5×10^{-3} Torr ist. Nach dem Erreichen des Vakuums wird der Ofen auf eine Temperatur von 1100°C aufgeheizt. Die oben angegebene Temperatur wird während etwa 1 Stunde mit einer Toleranz von etwa $\pm 4^\circ\text{C}$ gehalten. Anschließend wird die Heizung des Ofens abgeschaltet. Das beschichtete und wärmebehandelte Bauelement wird im Ofen langsam abgekühlt. Seine Herstellung ist nach der Abkühlung beendet.

Patentansprüche

1. Hochttemperatur-Schutzschicht aus einer Legierung die Nickel, Kobalt, Chrom, Aluminium und meist auch Yttrium enthält, insbesondere für Bauelemente aus einem austenitischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß der Legierung ein oder mehrere Zusätze beigemischt sind, und daß wenigstens ein erster Zusatz ein metallähnliches Element der vierten Hauptgruppe und ein zweiter Zusatz ein Metall der vierten oder ein Übergangsmetall der fünften Nebengruppe des chemischen Periodensystems ist.
2. Hochttemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung als ersten Zusatz 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.
3. Hochttemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung als zweiten Zusatz 0,5 bis 3 Gew.-% vorzugsweise 1 Gew.-% Tantal bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung als zweiten Zusatz enthält.
4. Hochttemperatur-Schutzschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung als zweiten Zusatz 0,2 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 1 Gew.-% Zirkonium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung als zweiten Zusatz enthält.
5. Hochttemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 0,5 bis 1 Gew.-% Yttrium bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.
6. Hochttemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 13 bis 18 Gew.-% Chrom, 7 bis 15 Gew.-% Aluminium und 3 bis 30 Gew.-% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält.
7. Hochttemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 13 bis 18 Gew.-% Chrom, 7 bis 15

Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.-% Yttrium, 1 Gew.-% Tantal und 3 bis 30 Gew.-% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung aufweist, und der restliche Anteil der Legierung aus Nickel besteht.

5

8. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 13 bis 18 Gew.-% Chrom, 7 bis 15 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 0,5 bis 1 Gew.-% Yttrium und 3 bis 30 Gew.-% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält, und der restliche Anteil der Legierung Nickel ist.

10

9. Hochtemperatur-Schutzschicht aus einer Legierung, die Nickel, Kobalt, Chrom und Aluminium enthält, insbesondere für Bauelemente aus einem austenitischen Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung 13 bis 18 Gew.-% Chrom, 8 bis 12 Gew.-% Aluminium, 0,5 bis 3 Gew.-% Silizium, 1 Gew.-% Zirkonium und 5 bis 20 Gew.-% Kobalt bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung enthält, und der restliche Anteil der Legierung Nickel ist.

15

20

10. Hochtemperatur-Schutzschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Legierung Hafnium, Cer und/oder Erbium oder Gemische hiervon in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-% enthält und daß die Gesamtkonzentration an Yttrium, Hafnium, Cer und/oder Erbium einer Legierung zwischen 0,5 und 3 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Legierung beträgt.

25

30

35

40

45

50

55

60

65